

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09275103 A**(43) Date of publication of application: **21.10.97**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/31**  
**C23C 16/40**  
**H01L 21/316**

(21) Application number: **08083728**(22) Date of filing: **05.04.96**

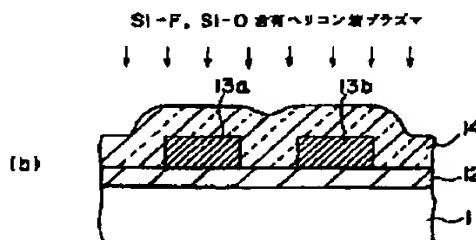
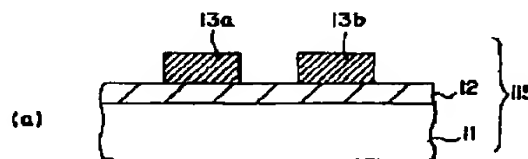
(71) Applicant: **CANON SALES CO INC**  
**HANDOTAI PROCESS**  
**KENKYUSHO:KK**

(72) Inventor: **NISHIMOTO HIROKO**  
**OHIRA KOICHI**  
**NOGUCHI NOBUO**  
**MAEDA KAZUO**

**(54) FILM FORMATION METHOD****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent deterioration in moisture absorbing resistance, by generating helicon wave plasma of organic compound having one Si-F bond of silicon and oxygen-containing gas, and forming a silicon oxide film containing fluorine by reaction.

**SOLUTION:** Wiring layers 13a, 13b are formed on a silicon oxide film 12 on a silicon substrate 11, and a silicon oxide film 14 containing fluorine is formed as a cover insulating film. The silicon substrate 11 is mounted on a wafer mounting stand, and pressure in a film forming chamber is reduced.  $N_2O$  gas is introduced in a plasma generating chamber wherein the pressure is reduced, and  $FSi(C_2H_5)_3$  gas is introduced above the silicon substrate 11 in a film formation chamber. The generated plasma is diffused in the film formation chamber, supplied on the silicon substrate 11, and reacted with the  $FSi(C_2H_5)_3$  gas. The  $N_2O$  gas and the  $FSi(C_2H_5)_3$  gas react on the silicon substrate 11, and the silicon oxide film 14 containing fluorine is deposited. Thereby, high moisture absorbing resistance can be obtained in the silicon film containing fluorine after film formation.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-275103

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	C
C 2 3 C 16/40			C 2 3 C 16/40	
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-83728

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 390002761

キヤノン販売株式会社

東京都港区三田3丁目11番28号

(71) 出願人 391007873

株式会社半導体プロセス研究所

東京都港区港南2-13-29

(72) 発明者 西本 裕子

東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(72) 発明者 大平 浩一

東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

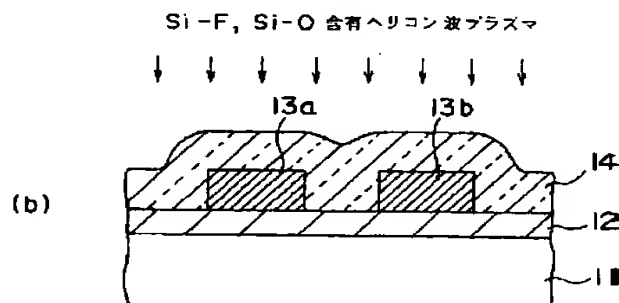
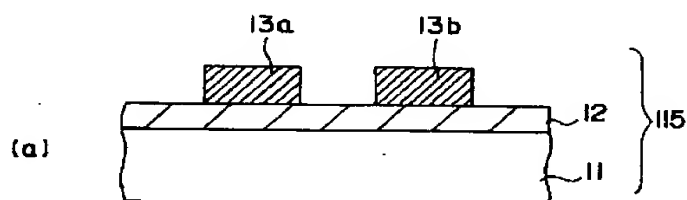
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素又はボロンを含むシリコン酸化膜の成膜方法に関し、高濃度のフッ素やボロンを添加した場合や大気中に放置した場合に耐吸湿性の低下を抑制する。

【解決手段】 シリコンにフッ素が一つ結合した Si-F 結合を有するフッ素含有ガスと酸化性ガスとを含む反応ガスのヘリコン波プラズマを生成し、これらを反応させてフッ素含有シリコン酸化膜 14 を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一以上のシリコンを含み、該シリコンは Si-F 結合を1つ有する有機化合物と酸素含有ガスとのヘリコン波プラズマを生成し、これらを反応させてフッ素含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 前記有機化合物は、トリメチルフルオロシラン ( $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$ ) 又はトリエチルフルオロシラン ( $\text{FSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) であることを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項3】 前記酸素含有ガスは、一酸化窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ガス、又は酸素 ( $\text{O}_2$ ) ガスであることを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項4】 前記有機化合物はさらに Si-O 結合を有することを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。

【請求項5】 前記有機化合物は、トリメトキシフルオロシラン ( $\text{FSi}(\text{OCH}_3)_3$ )、又はトリエトキシフルオロシラン ( $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、又はテトラメチルジフルオロシロキサン ( $\text{FSi}(\text{CH}_3)_2\text{-O-O-(CH}_3)_2\text{SiF}$ ) であることを特徴とする請求項4に記載の成膜方法。

【請求項6】 Si-O-B 結合を有する有機化合物と酸素含有ガスを含む反応ガスのヘリコン波プラズマを生成し、これらを反応させてボロン含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法。

【請求項7】 前記 Si-O-B 結合を有する有機化合物は、一般式 ( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ )<sub>n</sub>-B-(OR<sup>2</sup>)<sub>3-n</sub> (n=1, 2, 3)、又は ( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ )<sub>2</sub>-B-OB-(OSiR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、又は ( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ )<sub>2</sub>-B-(OSiR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-OB-(OSiR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、又は ( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ )<sub>n</sub>-BR<sup>2</sup><sub>3-n</sub> (n=1, 2) ( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  は、アルキル基、又はアリール基、又はそれらに類する有機基) で表されるものであることを特徴とする請求項6に記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成膜方法に関し、より詳しくは、フッ素又はボロンを含むシリコン酸化膜の成膜方法に関する。近年、半導体装置の高密度化に伴い、薄い膜厚の層間絶縁膜を形成することが必要になってきている。層間絶縁膜の薄膜化により寄生容量が増大するため、低誘電率の絶縁膜が要望されている。このため、フッ素の添加により低誘電率を得ることが可能なフッ素含有シリコン酸化膜が注目されている。

【0002】 また、フッ素の代わりにボロンを用いたホウケイ酸ガラス膜 (BSG膜) もフッ素含有シリコン酸化膜と同様に低誘電率を得ることができるため注目されている。しかも、BSG膜の場合には、フッ素の脱離に起因してフッ化水素等の腐食性物質が生じる恐れがない点からも有望視されている。

## 【0003】

【従来の技術】 従来、フッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法として、平行平板型プラズマCVD装置による  $\text{TEOS} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$  を用いた方法があるが、プラズマ密度が低いため、膜密度が低く、また膜中にフッ素を安定にドーピングすることができないという問題を有している。

【0004】 このため、平行平板型プラズマCVD装置よりも高いプラズマ密度が得られる ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマCVD装置や ICP (Inductively Coupled Plasma) CVD装置により  $\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$  を用いてフッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法が試みられている。凹部埋め込み性や段差被覆性等が良くないという  $\text{SiH}_4$  ソースを用いたときの欠点は、基板にバイアスを印加して Ar によるスパッタ効果を生じさせることにより補われている。

【0005】 また、最近では、ECRプラズマCVD装置等よりも更に高密度のプラズマが得られるヘリコン波プラズマを用いたCVD装置が注目されている。図13(a), (b) は、従来例に係るヘリコン波プラズマを用いたCVD装置により  $\text{TEOS} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$  や  $\text{TEOS} + \text{O}_2 + \text{NF}_3$  を用いてフッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法について示す断面図である。

【0006】 図13(a) はフッ素含有シリコン酸化膜を形成する前の状態を示し、シリコン基板1上のシリコン酸化膜2の上に配線層3a, 3bが形成されている。このような状態で、図13(b)に示すように、 $\text{TEOS} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$  のヘリコン波プラズマを発生させ、これをシリコン基板1上で反応させてフッ素含有シリコン酸化膜4を形成する。フッ素の含有濃度は  $\text{C}_2\text{F}_6$  の流量比等の調整により調整可能である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の  $\text{SiH}_4 + \text{SiF}_4$  を用いてフッ素含有シリコン酸化膜を形成する方法では、フッ素ソースとして  $\text{SiF}_4$  を用いるため、膜中に不安定な  $\text{Si}(\text{-F})_2$  や  $\text{Si}(\text{-F})_3$  のような多価のフッ素結合が残留しやすい。これらは  $\text{H}_2\text{O}$  に対して反応性が高いため、フッ素含有シリコン酸化膜の耐吸湿性を低下させるという問題がある。

【0008】 また、 $\text{TEOS} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{F}_6$  等のヘリコン波プラズマを用いた方法でも、フッ素ソースとして  $\text{SiF}_4$  を用いる場合と同じように、フッ素含有シリコン酸化膜4中に  $\text{Si}(\text{-F})_2$  や  $\text{Si}(\text{-F})_3$  のような多価のフッ素結合が残留し、フッ素含有シリコン酸化膜の耐吸湿性が改善されない。参考文献「月刊セミコンダクタワールド1995.12, P166~169」に示すように、特に、4.2%を越える高濃度のフッ素を添加した場合には耐吸湿性の劣化は著しい。

【0009】 さらに、本願出願人の出願(特開平7-135204)では、 $\text{SiOB}$  ソースを用いた熱CVD法により高い緻密性と耐吸湿性を有するBSG膜が得られ

たが、大気中に放置した場合に耐吸湿性が低下しないようにすることに関してさらに改善の余地がある。本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、高濃度のフッ素やボロンを添加した場合や大気中に放置した場合に耐吸湿性の低下を抑制することが可能なフッ素又はボロン含有シリコン酸化膜の成膜方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1の発明である、一以上のシリコンを含み、該シリコンはSi-F結合を1つ有する有機化合物と酸素含有ガスとのヘリコン波プラズマを生成し、これらを反応させてフッ素含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法によって解決され、第2の発明である、前記有機化合物は、トリメチルフルオロシラン( $\text{FSi}(\text{CH}_3)_3$ )又はトリエチルフルオロシラン( $\text{FSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )であることを特徴とする第1の発明に記載の成膜方法によって解決され、第3の発明である、前記酸素含有ガスは、一酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )ガス、又は酸素( $\text{O}_2$ )ガスであることを特徴とする第1又は第2の発明に記載の成膜方法によって解決され、第4の発明である、前記有機化合物はさらにSi-O結合を有することを特徴とする第1の発明に記載の成膜方法によって解決され、第5の発明である、前記有機化合物は、トリメトキシフルオロシラン( $\text{FSi}(\text{OCH}_3)_3$ )、又はトリエトキシフルオロシラン( $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、又はテトラメチルジフルオロシロキサン( $\text{FSi}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{SiF}$ )であることを特徴とする第4の発明に記載の成膜方法によって解決され、第6の発明である、Si-O-B結合を有する有機化合物と酸素含有ガスを含む反応ガスのヘリコン波プラズマを生成し、これらを反応させてボロン含有シリコン酸化膜を形成することを特徴とする成膜方法によって解決され、第7の発明である、前記Si-O-B結合を有する有機化合物は、一般式( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ ) $_n$ -B-( $\text{OR}^2$ ) $_{3-n}$ ( $n=1, 2, 3$ )、又は( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ ) $_2$ -BOB-( $\text{OSiR}^3$ ) $_2$ 、又は( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ ) $_2$ -B-( $\text{OSiR}^2$ )-OB-( $\text{OSiR}^3$ ) $_2$ 、又は( $\text{R}^1_3\text{SiO}$ ) $_n$ -BR $^3_{3-n}$ ( $n=1, 2$ )( $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ は、アルキル基、又はアリール基、又はそれらに類する有機基)で表されるものであることを特徴とする第6の発明に記載の成膜方法によって解決される。

【0011】本発明においては、反応ガスとして $\text{SiF}_4$ 等のような一つのシリコンに二以上のフッ素が結合した有機化合物を用いず、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合を有する有機化合物を用いている。従って、成膜後のフッ素含有シリコン酸化膜中に不安定な $\text{Si}(-\text{F})_2$ や $\text{Si}(-\text{F})_3$ のような多価のフッ素結合が残留するのを抑制することができる。これは、特に、フ

ッ素を高濃度に添加するようなときに有効となる。これにより、成膜後のフッ素含有シリコン酸化膜では高い耐吸湿性が得られ、かつ大気中に放置したときその低下を抑制することができる。

【0012】また、酸素含有ガスとして $\text{N}_2\text{O}$ ガスを用いることで、窒素による酸化抑制作用を利用して前記Si-F結合が分解しないようにし、多価のフッ素結合が残留するのを一層抑制することができる。更に、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合を有する有機化合物はさらにSi-O結合を有している。一つの反応ガスが前記Si-F結合とSi-O結合の両方を有するため、一つの反応ガスで成膜反応を起こさせることができる。酸化性ガスが不要となるため、CVD装置において酸化性ガスの導入配管を省略することができる。CVD装置の簡略化を図ることができる。

【0013】また、SiOB結合を有する有機化合物を用いているので、Si-O-B結合がBSG膜の構成要素として取り込まれ、このため成膜直後のBSG膜はガラスとしての構造を有するため、高い緻密性と耐吸湿性を有する。更に、ヘリコンモードの高密度プラズマを生成し、反応させて成膜しているため、ソースガスの有機成分の分解を促進し、形成膜中に不純物(炭素や水素)が取り込まれるのを抑制できるとともに、高い緻密性を有するフッ素又はボロン含有シリコン酸化膜を形成することができる。これにより、大気中に放置した場合に耐吸湿性の低下を防止することができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

##### (1) 第1の実施の形態

##### (i) ヘリコン波プラズマCVD装置の説明

まず、本発明の実施例に係るヘリコンモードのプラズマを用いた成膜方法に用いられるCVD成膜装置について図2(a)を参照しながら説明する。

【0015】図2(a)において、101は直径15cm×長さ25cmの円筒状の石英からなるプラズマ生成室で、第1の反応ガス導入管108からプラズマ生成室101に導入された第1の反応ガス、例えば一酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )や酸素( $\text{O}_2$ )等の酸化性ガスを活性化し、ヘリコン波プラズマを生成する。プラズマ生成室101の周囲には外部アンテナ102が取り付けられている。外部アンテナ102は2つの輪状の導線が所定の間隔において円筒状のプラズマ生成室101の上部と下部の周辺部を周回している。2つの輪状の導線の間隔はヘリコン波の波数、即ちプラズマ密度を調整するために重要である。

【0016】外部アンテナ102にはマッチングネットワーク103を介してRF電源104が接続され、RF電源104により周波数13.56MHzのRF電力が外部アンテナ102に供給される。RF電力はヘリコン波プラズ

マ生成のエネルギー源となる。また、プラズマ生成室101の周囲に円筒状の内側ソースソレノイド105が設けられ、さらに内側ソースソレノイド105の周囲には円筒状の外側ソースソレノイド106は設けられている。内側ソースソレノイド105及び外側ソースソレノイド106は、プラズマ生成室101内に軸方向に磁場を形成する。このような磁場はヘリコン波を形成し、かつプラズマ密度を調整するために必要とされる。

【0017】以上がヘリコンモードの高密度( $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以上)のプラズマ生成のために必要なプラズマ生成室101及びその周辺部の装置構成であるが、特に、RF電力、磁場及び上記外部アンテナ102の2つの輪状の導線の間隔が重要なパラメータである。プラズマ生成室101の下流には直径30cm×長さ22.5cmの円筒状の石英又はアルミニウム等の金属からなる成膜室107が接続されている。プラズマ生成室101で発生した第1の反応ガスからなるヘリコンモードのプラズマが成膜室107に供給されるとともに、第2の反応ガス導入管109から第2の反応ガス、例えば、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合等を有する有機化合物が導入される。このように、酸素含有ガスとフッ素を含む有機化合物とを別々に導入することにより、反応ガスが基板115上に到達する前に反応するのを防止し、パーティクルの発生を抑制することができる。場合により、これらのガスをプラズマ生成室101に同時に導入してもよいことはいうまでもない。

【0018】第2の反応ガス導入管109は、図2

(b)に示すように、直径約20cmのリング状の石英パイプからなるガス放出部109aを有し、石英パイプにはウエハ115上に反応ガスを放出する複数のガス放出孔が形成されている。ウエハ115上に所定の距離をおいて配置されている。成膜室107の周囲には円筒状の永久磁石からなる多極永久磁石110が設けられ、適当なカプス磁場が成膜室107に印加できるようになっている。これにより、プラズマ生成室101からプラズマを成膜室107に導き、拡散してくるプラズマを特定の領域に封じ込める。

【0019】また、成膜室107には排気口111が設けられ、そこに不図示の排気装置が接続される。相互に接続したプラズマ生成室101及び成膜室107内を減圧するとともに、未反応の反応ガスや副生成物等を排出する。更に、成膜室107内にはウエハ115を載置するウエハ載置台(基板載置台)112が設置されている。ウエハ載置台112にはウエハ115を加熱するヒータが内蔵され、ウエハ載置台112自身上下に移動するようになっている。また、ウエハ載置台112には周波数13.56MHz又は100kHzの電力を供給するRF電源114がマッチングネットワーク113を介して接続されている。ウエハ115に周波数13.56MHz又は100kHzの電力を印加することにより、ウエハ115に負の自

己バイアス直流電圧が印加され、形成される膜の密度、応力等膜質を最適化する。

【0020】(ii)成膜方法及び半導体装置の製造方法の説明

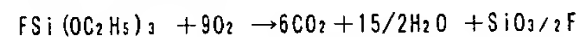
次に、上記のCVD装置を用いた本発明の第1の実施の形態に係る成膜方法及び半導体装置の製造方法について図1(a)、(b)を参照しながら説明する。図1

(a)、(b)は、第1の実施の形態に係るヘリコンモードのプラズマを用いたCVD装置により上記フッ素を含む有機化合物及び酸素含有ガスを用いてフッ素含有シリコン酸化膜(SiOF膜)を形成する方法について示す断面図である。

【0021】図1(a)はフッ素含有シリコン酸化膜14を形成する前の状態を示す。シリコン基板(半導体基板)11上のシリコン酸化膜12の上に配線層13a、13bが形成されている。フッ素含有シリコン酸化膜14は配線層13a、13bの被覆絶縁膜として形成される。このような状態でCVD装置の成膜室107内のウエハ載置台112上にシリコン基板11を載置し、成膜室107内を減圧する。続いて、基板を加熱し、温度200~400℃に保持する。

【0022】次に、減圧されたプラズマ生成室101にN<sub>2</sub>Oガスを導入するとともに、成膜室107のシリコン基板11上方にFSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ガスを導入し、ガス圧力を3~20mTorrに保持する。N<sub>2</sub>Oガスの流量は200sccm以下で適宜調整される。次いで、基板載置台112に周波数13.56MHz、電力0.5~1kWの交流電力を供給して基板をバイアスするとともに、マッチングネットワーク103を介してRF電源104により周波数13.56MHz、電力0.5~1kWの交流電力を外部アンテナ102に供給する。これにより、外部アンテナ102の2つの輪状の導線にそれぞれ逆の方向にプラズマ生成室101を周回するRF電流を流し、電磁波を放射する。更に、内側ソースソレノイド105及び外側ソースソレノイド106に電流を供給して軸方向の磁場を発生させる。

【0023】以上により、ヘリコン波が励起されて、プラズマ生成室101内のN<sub>2</sub>Oガスが活性化し、ヘリコンモードの高密度( $10^{12}\text{cm}^{-3}$ 以上)のプラズマが生成する。生成されたプラズマは減圧された下流の成膜室107に拡散し、シリコン基板11上に供給されているFSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ガスと反応する。これにより、図1(b)に示すように、N<sub>2</sub>OガスとFSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>ガスがシリコン基板11上で、以下のように反応してフッ素含有シリコン酸化膜14が堆積する。



このとき、FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>の供給量が100mg/分程度で、凡そ1μm/分のデポレートが得られる。

【0024】なお、フッ素の含有濃度はFSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>Oの流量比等により調整可能である。SiO<sub>2</sub>内の4

つのSi-Oの結合のうち1つがSi-Fで置換された場合、理論上、SiOF膜中のフッ素濃度が29%まで多価のフッ素結合Si(-F)<sub>2</sub>やSi(-F)<sub>3</sub>は生じない。また、N<sub>2</sub>Oガスを用いているのは、窒素の酸化反応抑制効果を利用して、フッ素含有ガス中のSi-F結合が不必要に分離されないようにするためである。また、酸化性ガスとして、N<sub>2</sub>Oガスの代わりに、NO<sub>2</sub>ガスやO<sub>2</sub>ガスを用いることも可能である。

【0025】次に、上記実施の形態に係る成膜方法により作成されるフッ素含有シリコン酸化膜の特性について説明する。図3～図8の特性図において縦軸及び横軸の目盛りは省略してあり、特性の傾向のみが分かるようになっている。図3は、膜中のフッ素濃度とアンテナに加える電力との関係について示す図である。縦軸はフッ素濃度を示し、横軸は電力を示す。図3に示すように、電力を上げるほどソースの分解によってフッ素が失われる。さらに電力を上げると再結合して膜中にも取り込まれるものと考えられる。

【0026】図4は、膜中のフッ素濃度とガス圧との関係について示す図である。縦軸はフッ素濃度を示し、横軸はガス圧を示す。図4に示すように、ガス圧を低くするほどソースの分解によってフッ素が失われる。さらにガス圧を低くすると、再結合して膜中にも取り込まれるものと考えられる。図5は、膜中のフッ素濃度と酸素添加量との関係について示す図である。縦軸はフッ素濃度を示し、横軸は酸素添加量を示す。図5に示すように、酸素添加量が増加するにつれてソースの分解や酸化が促進され、フッ素濃度が低下する。

【0027】図6は、膜の屈折率と外部アンテナに加える電力との関係について示す図である。縦軸は屈折率を示し、横軸は電力を示す。屈折率はF添加量や膜密度と相関があり、一般的にF添加量が増えるほど屈折率が減少し、或いは膜密度が高くなるほど屈折率が増大する。図6に示すように、電力が低い領域では有機成分が残りやすいため屈折率が高く、電力の高い領域では緻密化とフッ素の添加量の増加の効果が相殺され、ほぼ一定になる。

【0028】図7は、膜の屈折率とガス圧との関係について示す図である。縦軸は屈折率を示し、横軸はガス圧を示す。図7に示すように、高いガス圧の領域では有機成分が残りやすいため屈折率が高く、ガス圧が低い領域では緻密化とフッ素の添加量の増加の効果が相殺され、ほぼ一定になる。図8は、膜の屈折率と酸素添加量との関係について示す図である。縦軸は屈折率を示し、横軸は酸素添加量を示す。図8に示すように、ソースの分解、酸化及びフッ素添加量の減少によって屈折率は増大する。

【0029】図9(a)は大気放置前後のフッ素含有シリコン酸化膜14中の結合をFTIR(フーリエ変換赤外分光法)によるスペクトル分布により調査した特性図

である。縦軸はリニア目盛りで表した吸収強度(任意単位)を示し、横軸はリニア目盛りで表した波数(c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)を示す。比較のため、平行平板型プラズマCVD法により形成されたSiOF膜の場合も示す。図9

(b)は図9(a)の特定の波数部分を拡大した特性図である。

【0030】図9(a),(b)に示すように、ヘリコン波プラズマCVD法の場合、成膜直後でフッ素含有シリコン酸化膜14中においてSi(-F)<sub>2</sub>やSi(-F)<sub>3</sub>のような多価の結合の生成が抑制されている。また、大気放置前後でSi-F(波数940c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)やOH(波数3670, 3200~3500c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)のスペクトルに変化はなく、多価の結合(波数920, 988c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)や水分の吸収が生じていないことを示している。一方、平行平板型プラズマCVD法により形成されたSiOF膜では、大気放置後、Si(-F)<sub>2</sub>(波数988c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)やその他多価の結合(波数920c<sub>m</sub><sup>-1</sup>)が存在する。

【0031】図10はTDS(Thermal Desorption Spectrum)によるフッ化水素酸(HF)の脱離量を調査したものである。縦軸はカウント量を示し、横軸は温度(°C)を示す。図10に示すように、平行平板型プラズマの場合、400°C以下の低温で脱離する水分が見られるのに対し、ヘリコン波プラズマの場合、より高温で脱離し、脱離量も少なく、熱的に安定しているといえる。

【0032】図11はTDSによる水分(H<sub>2</sub>O)の脱離量を調査したものである。縦軸はカウント量を示し、横軸は温度(°C)を示す。図11に示すように、平行平板型プラズマの場合では150°C付近の低温で脱離する水分が多く、膜質が粗で、吸湿性が高いといえる。これに対して、ヘリコン波プラズマの場合には、膜が緻密であるため低温での水分の脱離量は少なく、耐吸湿性に優れている。

【0033】以上のように、本発明の第1の実施の形態に係る成膜方法によれば、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合を有する成膜用ガスを用いることにより、フッ素含有シリコン酸化膜14中にSi(-F)<sub>2</sub>やSi(-F)<sub>3</sub>のような多価の結合の生成を抑制することができるため、耐吸湿性の向上を図ることができ、また大気中に放置したとき耐吸湿性の低下を抑制することができる。

【0034】また、ヘリコンモードの高密度プラズマを用いている。このため、有機ソースガスの分解が促進されて膜中のCやH等の不純物量やダングリングボンド等の欠陥量の生成が抑制され、かつ膜密度の高いフッ素含有シリコン酸化膜14を形成することができる。これにより、耐吸湿性の向上を図ることができ、また大気中に放置したときその低下を抑制することができる。

【0035】更に、上記フッ素含有シリコン酸化膜を半導体装置に適用した場合、上記フッ素含有シリコン酸化膜は誘電率が小さく、かつ耐吸湿性が高いので、浮遊容

9

量を増大させることなく層間絶縁膜を薄くして半導体装置の高密度化を図ることができ、かつ信頼性のよい半導体装置を得ることができる。なお、上記では、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合を有する有機化合物としてトリエチルフルオロシラン(FSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)ガスをを用いているが、トリメチルフルオロシラン(FSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)を用いてもよい。この場合にも、フッ素含有シリコン酸化膜14中にSi(-F)<sub>2</sub>やSi(-F)<sub>3</sub>のような多価の結合の生成を抑制し、耐吸湿性の向上を図ることができる。

【0036】また、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合とSi-O結合の両方を含む有機化合物、例えば、トリエトキシフルオロシラン(FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)や、トリメトキシフルオロシラン(FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)や、テトラメチルジフルオロシロキサン(FSi(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiF)等を用いることができる。有機化合物中にSi-O結合を含むので、酸素含有ガスは供給しなくてもよくなる。このため、酸素含有ガスの供給配管が不要となるので、装置の簡略化を図ることができる。

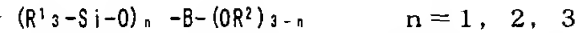
【0037】(2)第2の実施の形態

次に、SiOBソースのヘリコン波プラズマを生成してBSG膜を形成する方法について以下に説明する。

(i) SiOBソースガスの説明

10

SiOBソースガスとして、例えば、一般式



で表されるSi-O-B結合を有する有機化合物(以下、SiOBソースと称する。)がある。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基(alkyl group)或いはアリール基(aryl group)又はそれらに類する有機基を表す。アルキル基は、パラフィン炭化水素から水素1原子を除いた残りの原子団をいい、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>の一般式で表され、例えばメチル基(CH<sub>3</sub>)やエチル基(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)等がある。また、アリール基は、芳香族炭化水素の核から水素1原子を除いた残基の総称をいい、例えばフェニール基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-)等がある。

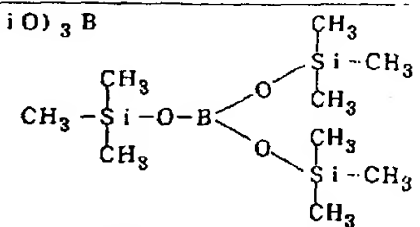
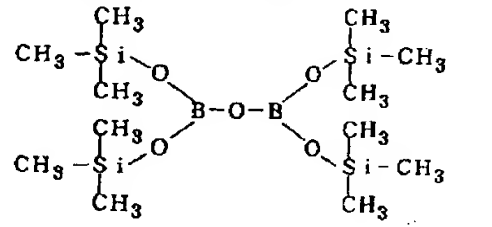
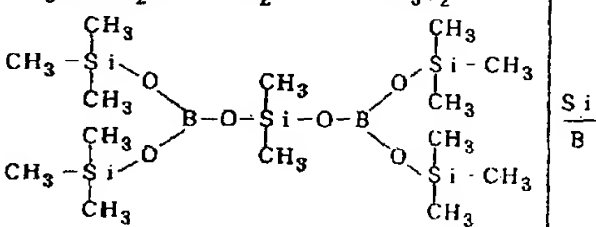
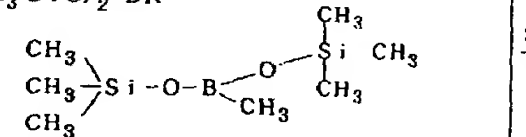
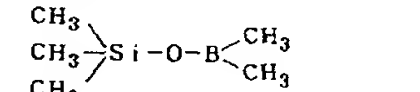
【0038】アルキル基を有するSiOBソースの最も代表的な例として、R<sup>1</sup>がメチル基で、n=3の場合に相当するトリストリメチルシリルボレート(Tris-trimethylsilyl-borate)があり、表1のNo.1に示すように、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>-B

の構造式で表される。但し、表1中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基或いはアリール基又はそれらに類する有機基を表し、各具体例としてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が共にメチル基の場合について示している。

【0039】

【表1】



No	SiOB ソース	Si/B 比
1	$(R_3^1 SiO)_3 B$ 	$\frac{Si}{B} = \frac{3}{1} = 3$
2	$(R_3^1 SiO)_2 BOB(OSiR_3^2)_2$ 	$\frac{Si}{B} = \frac{4}{2} = 2$
3	$(R_3^1 SiO)_2 BOSiR_2^2 OB(OSiR_3^3)_2$ 	$\frac{Si}{B} = \frac{5}{2} = 2.5$
4	$(R_3^1 SiO)_2 BR^2$ 	$\frac{Si}{B} = \frac{2}{1} = 2$
5	$(R_3^1 SiO) BR_2^2$ 	$\frac{Si}{B} = \frac{1}{1} = 1$

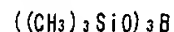
【0040】このSiOBソースは、沸点が184.5℃であり、TEOSとほぼ同等の値を有し、極めて使いやすい公知の物質である。このSiOBソースをキャリアガスに含ませたSiOBソースガスを用いたCVD法の例として、温度700℃以上でSiOBソースガスを熱分解するCVD法や、プラズマCVD法が知られている。また、上記のSiOBソース以外の他のSiOBソースを用いることも可能である。

【0041】ヘリコン波プラズマCVD法の反応ガスとして、上記SiOBソースガスに、SiOBソースを酸化し、分解するための酸素(O<sub>2</sub>)やオゾン(O<sub>3</sub>)を加えた混合ガスが用いられる。

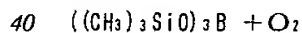
(ii) 成膜方法及び半導体装置の製造方法の説明  
本発明の第2の実施の形態に係る、上記のSiOBソースと酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスを用いたヘリコン波プラズマCVD法により半導体基板上にBSG膜を形成する方法について図12(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0042】図12(a)～(c)は、下部配線層13

を被覆する層間絶縁膜としてBSG膜24を形成する方法を示す断面図である。この場合、SiOBソースとして、構造式



で表される前記トリストリメチルシリルボレートを用い、これに酸化性ガスとしての酸素(O<sub>2</sub>)を添加した混合ガス、



を反応ガスとして用いる。

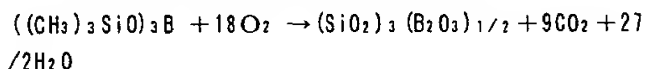
【0043】図12(a)はBSG膜を形成する前のウエハの状態を示し、ウエハ(基板)115にはシリコンからなる半導体基板21上にシリコン酸化膜からなる下地絶縁膜22が形成され、更に下地絶縁膜22上にA1膜からなる下部配線層23が形成されている。ボロン含有シリコン酸化膜24は下部配線層23と上部配線層25の間の層間絶縁膜として形成される。

【0044】このような状態で、ウエハ115を図2に示すCVD成膜装置の成膜室107内に入れてウエハ載

13

置台112に載せ、不図示の内蔵ヒータによりウェハ115を温度200~400℃に加熱する。次いで、プラズマ生成室101内及び成膜室107内を減圧し、所定の圧力に達したら、流量200sccm以下のO<sub>2</sub>ガスをプラズマ生成室101内に導入するとともに、成膜室107内に所定の流量のN<sub>2</sub>等のキャリアガスにSiOBソースを含有させたSiOBソースガスを導入する。なお、キャリアガスを用いないでSiOBソースガスを蒸発させることによっても得られる。

【0045】次に、プラズマ生成室101内及び成膜室107内の圧力を3~20mTorrに保持する。ウェハ載置台112に周波数13.56MHz、電力0.5~1kWの交流電力を供給してウェハ115をバイアスするとともに、外部アンテナ102に周波数13.56MHz、電力1~3kWの交流電力を供給する。これにより、ウェハ115が負の電圧にバイアスされるとともに、プラズマ生成室101内のO<sub>2</sub>ガスが活性化し、酸素のヘリコン波プラズマが生成する。そのヘリコン波プラズマは下流の成膜室107に流れていき、SiOBソースガスを活性化する。この活性化したSiOBソースと酸素のヘリコン波プラズマとは以下のように反応し、ウェハ115上にBSG膜24が堆積されはじめる。



このとき、((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO)<sub>3</sub>Bの供給量を50mg/分とすると、BSG膜のデポレートは凡そ1μm/分となる。

【0046】この状態を所定の時間保持すると、図12(b)に示すように、ウェハ115上に所定の膜厚のBSG膜24が形成される。このとき、ウェハ115の温度が400℃以下なので、A1膜からなる下部配線層23を形成した状態で、層間絶縁膜の形成が可能であり、かつA1膜が大きな熱歪みを受けるのを防止することができる。

【0047】なお、その後、図12(c)に示すように、BSG膜24上にA1膜等からなる上部配線層25が形成される。以上のように、本発明の実施例の成膜方法によれば、Si-O-B結合を有する有機化合物と酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスのヘリコン波プラズマを生成し、反応させてBSG膜24を形成している。

【0048】Si-O-B結合を有するソースガスを用いているので、成膜直後のBSG膜24は、構成要素としてSi-O-B結合がそのまま取り込まれる。このため、ガラスとしての構造を有し、成膜直後のBSG膜24は、高い緻密性と低い吸湿性を有する。しかも、ヘリコン波プラズマCVD法を用いているため、熱CVD法や平行平板型プラズマCVD法に比べて、膜質が緻密で、ボロンが膜中に安定して取り込まれる。そのため、BSG膜24を大気中に放置した場合でも、BSG膜24中に水分が吸収されるのを抑制することが可能である。

【0049】また、ヘリコン波プラズマを生成している

14

ため、SiOBソースの分解性が高まる。このため、成膜中のウェハ115の温度が400℃以下の低温である場合でも、成膜直後の状態でSi-O-B結合を有するBSG膜24を形成することが可能である。更に、ソースガスの分解が促進されるため、形成膜中に不純物(炭素や水素)が取り込まれるのを抑制することができるとともに、高い緻密性を有するBSG膜24を形成することができる。これにより、大気中に放置した場合に耐吸湿性の低下を抑制することができる。

【0050】更に、上記のボロン含有シリコン酸化膜は耐吸湿性が高いので、信頼性のよい半導体装置を得ることができる。なお、上記の実施例では、Si-O-Bの結合を有する有機化合物と酸素(O<sub>2</sub>)の混合ガスを用いてBSG膜24を形成しているが、これらのガスに更にテトラエチルオルソシリケート(TEOS)を加えることもできる。これにより、形成されるBSG膜中のBの濃度を一層細かく調整することができる。

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明の成膜方法においては、反応ガスとしてSiF<sub>4</sub>等のような多価のフッ素結合を有するフッ素含有ガスを用いず、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合を有する有機化合物を用いている。従って、フッ素を高濃度に添加するようなときに多価のフッ素結合が残留するのを抑制することができ、これにより、成膜後のフッ素含有シリコン膜では高い耐吸湿性が得られ、かつ大気中に放置したときその低下を防止することができる。

【0052】また、一つのシリコンあたりフッ素が一つ結合したSi-F結合及びSi-O結合を有する有機化合物を用いている。従って、酸素含有ガスが不要となるため、CVD装置において酸素含有ガスの導入配管を省略することができ、CVD装置の簡略化を図ることができる。更に、SiOBソースを用いているので、Si-O-B結合がBSG膜の構成要素として取り込まれ、これにより、成膜直後のBSG膜はガラスとしての構造を有するので、高い緻密性と耐吸湿性を有する。

【0053】更に、ヘリコンモードの高密度プラズマを生成し、反応させて成膜しているので、ソースガスの有機成分の分解を促進し、形成膜中に不純物(炭素や水素)が取り込まれるのを抑制することができるとともに、高い緻密性を有するフッ素又はボロン含有シリコン酸化膜を形成することができる。これにより、大気中に放置した場合に耐吸湿性の低下を防止することができる。

【0054】また、本発明の半導体装置の製造方法においては、本発明に係る成膜方法を用いてフッ素又はボロン含有シリコン酸化膜を形成している。このようなフッ素含有シリコン酸化膜は誘電率が小さく、かつ耐吸湿性が高いので、浮遊容量を増大させることなく層間絶縁膜を薄くして半導体装置の高密度化を図ることができ、か

信頼性のよい半導体装置を得ることができる。また、上記のボロン含有シリコン酸化膜は膜中のイオンを捕獲することができ、かつ耐吸湿性が高いので、信頼性のよい半導体装置を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)、(b)は本発明の第1の実施の形態に係るヘリコン波プラズマによるフッ素含有シリコン酸化膜の形成方法について示す断面図である。

【図2】図2は本発明の実施の形態に係るヘリコン波プラズマによるフッ素又はボロン含有シリコン酸化膜を形成するためのCVD装置の構成について示す側面図である。

【図3】図3は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜中のフッ素濃度とヘリコン波プラズマ生成電力との相関を示す特性図である。

【図4】図4は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜中のフッ素濃度と反応ガスのガス圧力との相関を示す特性図である。

【図5】図5は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜中のフッ素濃度と酸素添加量との相関を示す特性図である。

【図6】図6は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率とヘリコン波プラズマ生成電力との相関を示す特性図である。

【図7】図7は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率と反応ガスのガス圧力との相関を示す特性図である。

【図8】図8は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜の屈折率と酸素添加量との相関を示す特性図である。

【図9】図9(a)は大気放置前後の、本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜中の結合をFTIR(フーリエ変換赤外分光法)によるスペクトル分布により調査した特性図であり、図9(b)は図9(a)の特定の波数部分を拡大した特性図である。

【図10】図10は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜についてTDS(Thermal Desorption Spectrum)によるフッ化水素酸(HF)の脱離量を調査した特性図である。

【図11】図11は本発明の第1の実施の形態に係るフッ素含有シリコン酸化膜についてTDSによる水分(H<sub>2</sub>O)の脱離量を調査した特性図である。

【図12】図12(a)~(c)は本発明の第2の実施の形態に係るヘリコン波プラズマによるボロン含有シリコン酸化膜の形成方法について示す断面図である。

【図13】図13(a)、(b)は従来例に係るヘリコン波プラズマによるフッ素含有シリコン酸化膜の形成方法について示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 11, 21 シリコン基板(半導体基板)、
- 12, 22 シリコン酸化膜(下地絶縁膜)、
- 13a, 13b 配線層、
- 14 SiOF膜(フッ素含有シリコン酸化膜)、
- 23 下部配線層、
- 24 BSG膜(ボロン含有シリコン酸化膜)、
- 25 上部配線層、
- 101 プラズマ生成室、
- 102 外部アンテナ、
- 103 マッチングネットワーク、
- 104 RF電源、
- 105 内側ソースソレノイド、
- 106 外側ソースソレノイド、
- 107 成膜室、
- 108 第1の反応ガス導入管、
- 109 第2の反応ガス導入管、
- 109a ガス放出部、
- 110 多極永久磁石、
- 111 排気口、
- 112 ウエハ載置台(基板載置台)、
- 115 ウエハ(基板)。

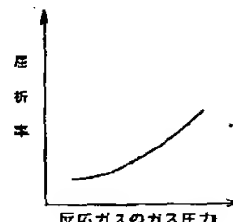
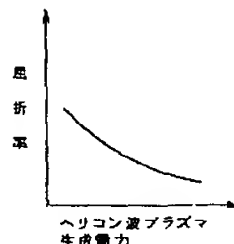
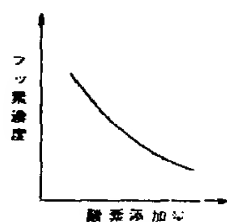
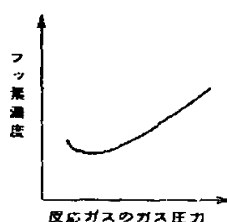
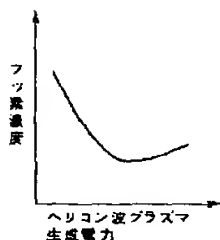
【図3】

【図4】

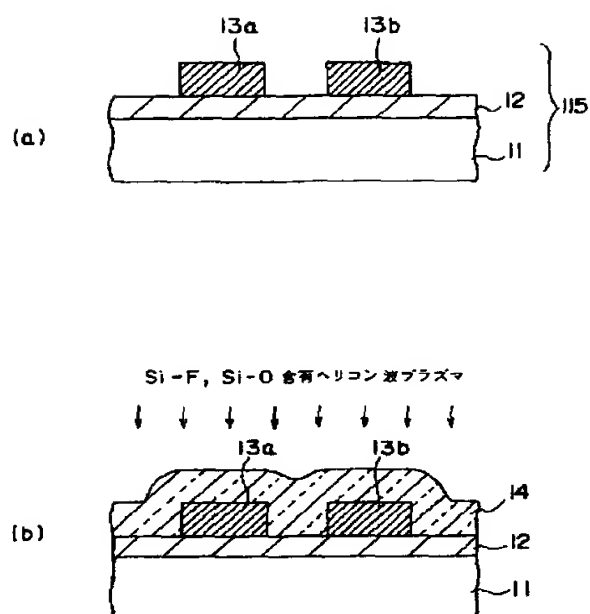
【図5】

【図6】

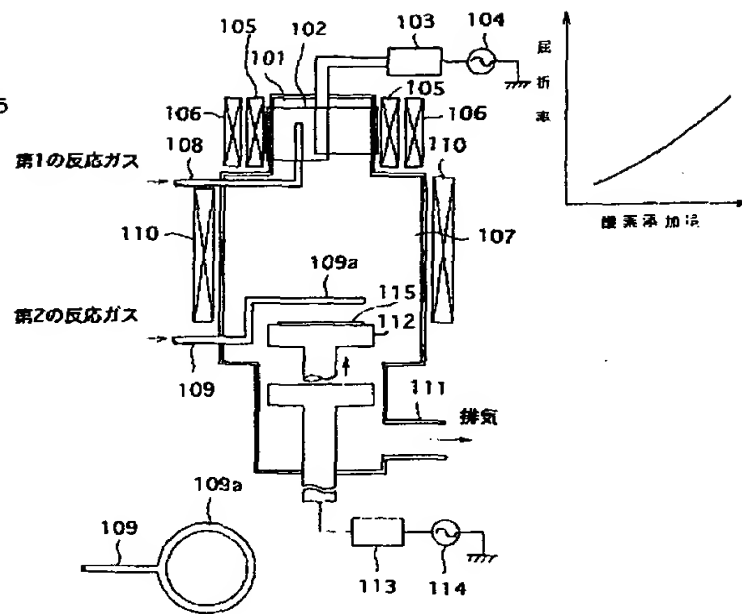
【図7】



【図1】

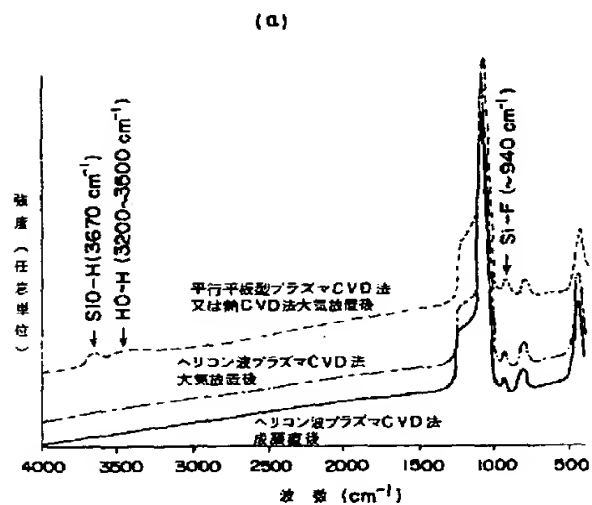


【図2】

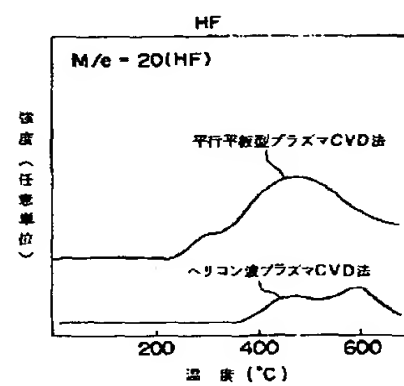
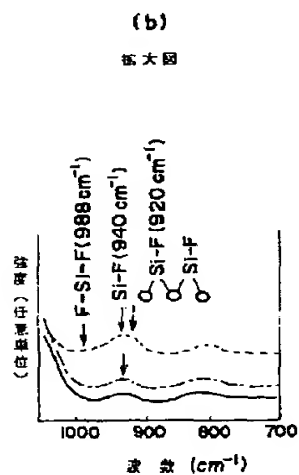


【図8】

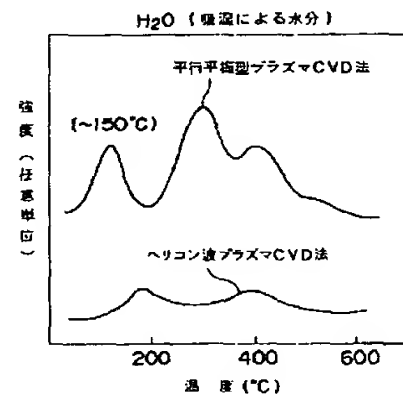
【図9】



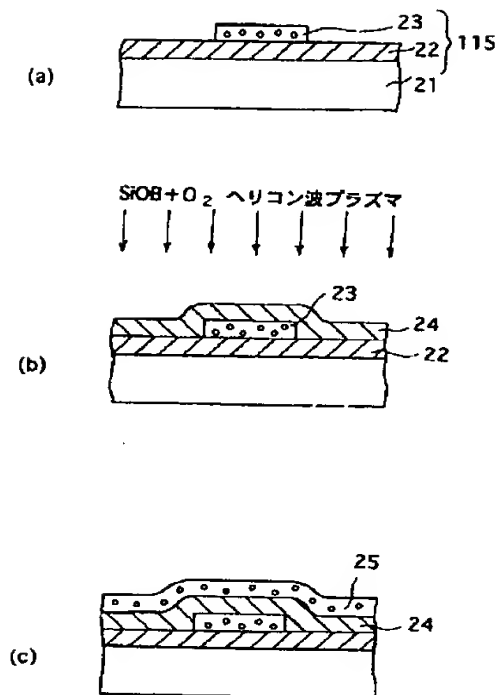
【図10】



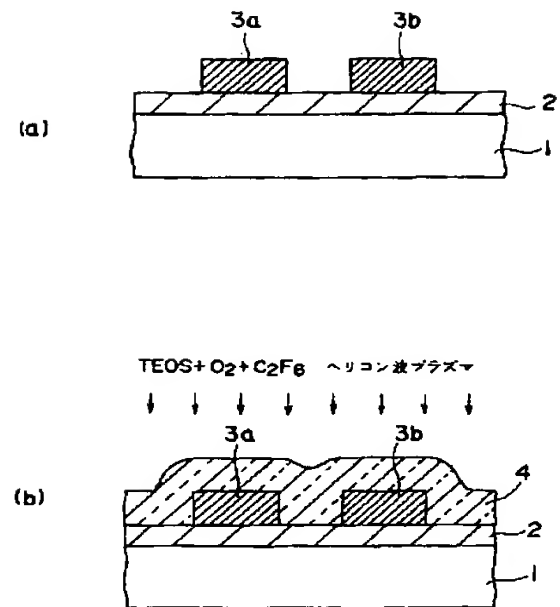
【図11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(72) 発明者 野口 信夫  
東京都港区三田 3-11-28 キヤノン販売株  
式会社内

(72) 発明者 前田 和夫  
東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導  
体プロセス研究所内

